Ueber das
Atomgewicht des Tellurs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

Von

Bruno Tesch

aus Berlin.

Tag der Promotion: 31. August 1914.

354

Referenten:
Prof. Dr. **E. Fischer.**
Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Inhalt.

	Seite
A. Einleitung und Geschichtliches	7
B. Allgemeiner Teil	13
I. Wahl der Reinigungsmethode	13
II. Wahl der Bestimmungsmethode	19
C. Experimenteller Teil	23
I. Darstellung der Reagenzien	23
1. Darstellung reinsten Wassers	23
2. Darstellung reinster Salpetersäure	23
3. Darstellung reinsten Tellurs	24
a) Destillation des Tellurs im Vakuum	24
b) Ueberführung des Tellurs in Tellurtetrachlorid und Destillation des Tetrachlorids im Chlorstrom	25
c) Reduktion des destillierten Tetrachlorids zu amorphem Tellur	29
d) Schmelzen und zweite Destillation des Tellurs; Behandlung mit Wasserstoff; letzte Destillation des Tellurs in Quarzröhrchen	32
α. Beschreibung der Apparatur	32
β. Ausführung der Destillation und Behandlung des destillierten Tellurs mit reinem Wasserstoff	35
e) Ergebnis der Reinigung	37
II. Bestimmung des Verhältnisses von Tellur zu Tellurdioxyd	38
1. Beschreibung der zur Bestimmung notwendigen Apparatur	38
2. Wägung	41
3. Ausführung der Bestimmung	44
4. Ergebnis der Bestimmung	46
D. Kritik	48
E. Zusammenfassung	50

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546511_0077

Ueber das Atomgewicht des Tellurs.

A. Einleitung und Geschichtliches.

Bekanntlich nimmt das Tellur im periodischen System eine Sonderstellung ein; denn vermöge seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften ist dieses Element der Schwefelgruppe, der sogenannten sechsten Gruppe des periodischen Systems zuzuordnen, während sein Atomgewicht, das bei den weitaus meisten Untersuchungen immer höher gefunden worden ist als das des Jods, damit im Widerspruch steht.

So ist es denn auch ganz erklärlich, daß über das Atomgewicht des Tellurs immer wieder genaue Forschungen angestellt worden sind. Im folgenden sind alle Arbeiten über dieses Thema bis zum Jahre 1914 angegeben[1]:

ahr der Be-immung	Verfasser	Art der Bestimmung	Gefundener Wert für das Atomgewicht nach Clarke[2]
1812	Berzelius[3]	Oxydation des Te zu TeO_2 mittels HNO_3	128,9
1818	„ [4]	„ „ „	128,8
1832	„ [5]	„ „ „	128,34
1857	von Hauer[6]	Bestimmung des Br-Gehaltes im K_2TeBr_6 als AgBr.	127,64

1. Eine ähnliche, jedoch nicht ganz vollständige Zusammenstellung ist schon im Jahre 1905 von A. Gutbier veröffentlicht worden. Sitzungsber. d. phys.-mediz. Soz. Erlangen **37**, 270 (1905).

2. F. W. Clarke, A Recalculation of the atomic weights Washington 1910, S. 386.

3. Nach Angabe von Brauner, Monatsh. f. Ch. **10**, 411 (1889).

4. Schweigg. Jour. **22**, 74 (1818); Pogg. Ann. **8**, 24 (1826).

5. Pogg. Ann. **28**, 395 (1833); Pogg. Ann. **32**, 14 (1834).

6. Sitzungsber. Wiener Akad. **25**, 139 (1857); Jour. f. prakt. Chemie **73**, 98 (1858).

Jahr der Bestimmung	Verfasser	Art der Bestimmung	Gefundener Wert für da Atomgewicht nach Clarke
1859	Dumas[7]	Dumas teilt an der zitierten Stelle mit, daß er das Atomgewicht auf 129 gefunden hat; die Versuchsanordnung will er später mitteilen.	129,0
1879	W. L. Wills[8]	1) Oxydation von Te zu TeO_2 mittels HNO_3	(126,64—129,66)[9] 128,1
		2) Oxydation mittels $HNO_3 + HCl$	(128,10—128,32) 128,2
		3) Bestimmung des Bromgehaltes im K_2TeBr_6 als AgBr	(126,36—127,90) 127,1
1883	B. Brauner[10]	1) Oxydation von Te zu TeO_2 mittels HNO_3	(125,72)
		2) Oxydation mittels $HNO_3 + HCl$	125,72
1889		3) Reduktion von TeO_2 zu Te durch SO_2	127,46
		4) Titrimetrische Bestimmungen des Br-Gehaltes in $TeBr_4$ (als AgBr)	127,64
1894	Gooch und Howland[11]	Titrimetrische Bestimmung des Tellurs durch Oxydation des TeO_2 zu TeO_3 mit $KMnO_4$	126,92
1895	Staudemaier[12]	1) Ueberführung von H_6TeO_6 in TeO_2	127,16
		2) „ „ H_6TeO_6 in Te	127,31
		3) „ „ TeO_2 in Te	127,60
1896	M. Chikashigé[13]	Titrimetrische Bestimmung des Br-Gehaltes in $TeBr_4$ (als AgBr)	127,42

7. Ann. Chem. Pharm. **113**, 32 (1860); Ann. chim. phys. (3) **55**, 129 (1859).

8. Jour. Chem. Soc. **35**, 704 (1879).

9. Die in Klammern stehenden Zahlen geben den niedrigsten und höchsten Wert der betreffenden Versuchsreihe an; die Zahl außerhalb der Klammer gibt den Mittelwert der Versuchsreihe wieder.

10. Monatshefte f. Chemie **10**, 411 (1889); Berichte d. chem. Ges. **16**, 3055 (1883); Jour. Chem. Soc. **55**, 381 (1889); **67**, 549 (1895).

11. Americ. Jour. Sci. **58**, 375 (1894).

12. Ztschr. f. anorg. Chemie **10**, 189 (1895).

13. Jour. Chem. Soc. **69**, 881 (1896).

ır der Be-nmung	Verfasser	Art der Bestimmung	Gefundener Wert für das Atomgewicht nach Clarke[2]
1898	R. Metzner[14]	1) Synthese des Tellursulfates Te_2SO_7	127,94
		2) Reduktion von TeO_2 zu Te durch CO	128,03
1898	K. Heberlein[15]	1) Jodometrische Bestimmung der H_6TeO_6	127,22
		2) Ueberführung der H_6TeO_6 in TeO_2	126,72
		3) Reduktion von TeO_2 zu Te	127,00
1899	Norris, Fay u. Edgerly[16]	Analyse das basischen Tellurnitrates	127,6
1901	O. Steiner[17]	Elementaranalyse des Diphenyltellurides	126,42
1901	G. Pellini[18]	1) Oxydation von Te zu TeO_2 durch HNO_3	127,65
		2) Reduktion von TeO_2 zu Te mittels H_2	127,62
1901	P. Köthner[19]	Ueberführung des basischen Nitrates in TeO_2	127,57
1902	Gutbier[20]	1) H_2O = Bestimmung der H_6TeO_6	127,45
		2) Reduktion der H_6TeO_6 durch Hydrazin	127,31
		3) Reduktion des TeO_2 durch Hydrazin	127,58
1902	A. Scott[21]	1) Analyse des Trimethyltellurjodides (Bestimmung des Jod-Gehaltes als AgJ).	127,56
		2) Analyse des Trimethyltellurbromides (Bestimmung des Br-Gehaltes als AgBr).	127,72
1905	Gallo[22]	1) Bestimmung des elektrochemischen Aequivalents (Te : Ag).	127,53
		2) Elektrolyse des TeO_2.	127,05

14. Compt. rend. **126**, 1716 (1898).
15. Inaug.-Diss. Basel 1898.
16. Americ. Chem. Jour. **23**, 105 (1900).
17. Ber. d. chem. Ges. **34**, 570 (1901).
18. Ber. d. chem. Ges. **34**, 3807 (1901).
19. Lieb. Ann. **319**, 1 (1901).
20. Lieb. Ann. **320**, 52 (1902).
21. Proc. Chem. Soc. **18**, 112 (1902).
22. Atti Acad. Lincei (5) **14**, 23 (1905).

Jahr der Bestimmung	Verfasser	Art der Bestimmung	Gefundener Wert für das Atomgewicht nach Clarke
1905	A. Gutbier[23]	1) Ueberführung $(TeO_2)_2HNO_3$ in TeO_2 2) Reduktion von TeO_2 zu Te durch H_2 3) Reduktion von TeO_2 zu Te durch $NH_2 . NH_2 . H_2O$.	126,74 127,61 127,62
1906	J. F. Norris[24]	Ueberführung von basischem Tellurnitrat in TeO_2 (Das Te war durch fraktionierte Destillation des TeO_2 gereinigt worden	127,48
1907	H. B. Baker u. A. B. Bennet[25]	1) Reduktion von TeO_2 zu Te durch Erhitzen mit S ($TeO_2 : SO_2$). 2) Ueberführung von Te in $TeBr_4$ 3) Analyse des $TeCl_4$	127,62 127,53 127,58—127,64
1907	W. Marckwald[26]	Ueberführung von H_6TeO_6 in TeO_2	126,81
1908	V. Lenher[27]	1) Reduktion von TeO_2 zu Te 2) Oxydation von Te zu TeO_2	127,50 127,50
1909	V. Lehner[28]	Analyse des K_2TeBr_6 (trocken in KCl übergeführt)	127,57
1910	W. Marckwald und A. Foizik[29]	1) Ueberführung von H_6TeO_6 in TeO_2 nach W. Marckwald. 2) 1. Methode von H. B. Backer u. A. B. Bennet ($TeO_2 : SO_2$) 3) Titrimetrische Bestimmung des Te durch Oxydation des TeO_2 mit $KMnO_4$ und Zurücktitrieren mit $(COONa)_2$	127,0 Mittelwert 127,61
1913	W. L. Dudley und P. L. Bowers[30]	Ueberführung von Te zu $TeBr_4$	127,48

23. Lieb. Ann. **342**, 266 (1905); Sitzungsber. d. phys.-mediz. Soz. Erlangen **37**, 270 (1906).
24. Jour. Americ. Chem. Soc. **28**, 1675 (1906).
25. Jour. Chem. Soc. **91**, 1849 (1907).
26. Ber. d. chem. Ges. **40**, 4730 (1907).
27. Jour. Americ. Chem. Soc. **30**, 741 (1908).
28. Jour. Americ. Chem. Soc. **31**, 20 (1909).
29. Ber. d. chem. Ges. **43**, 1710 (1910).
30. Jour. Americ. Chem. Soc. **35**, 875 (1913).

Jahr der Bestimmung	Verfasser	Art der Bestimmung	Gefundener Wert für das Atomgewicht nach Clarke[2]
1914	A. M. Dennis und R. P. Anderson[31]	1) Oxydation von Te in TeO_2[32] 2) Titrimetrische Bestimmung des Te durch Oxydation des TeO_2 mit $KMnO_4$	(127,3—127,8)[33] 127,6 (127,36—127,76) 127,50

Aus dieser Uebersicht ersieht man, daß die früheren Atomgewichtswerte sehr geschwankt haben. Erst in den letzten Jahren ist eine Annäherung an eine konstante Zahl zu beobachten, vielleicht mit Ausnahme der Marckwaldschen Bestimmung, welche jedoch vom Verfasser selbst nicht als einwandfrei[34] hingestellt worden ist.

Ein deutliches Bild von den Werten des Atomgewichts des Tellurs gibt auch die in Figur 1 dargestellte Kurve[35] wieder.

---

31. Jour. Americ. Chem. Soc. **36**, 882 (1914). Nach Abschluß vorstehender Untersuchung erschienen.

32. L. M. Dennis und R. P. Anderson haben auch das Te ins TeO_2 übergeführt. Ihre Arbeitsweise hat jedoch die beiden Fehler, daß sie erstens für eine Bestimmung zu wenig Tellur angewandt und zweitens die Ueberführung von Te in TeO_2 in offenen Gefäßen vorgenommen haben.

33. Siehe Anm. 9.

34. Ber. d. chem. Ges. **43**, 1719/20 (1910). Wie schon oben in der Tabelle angegeben worden ist, führt Marckwald bei dieser Bestimmung die Tellursäure, der allgemein die Formel $H_2TeO_4 + 2H_2O$ zuerkannt wird, in TeO_2 über. Daß er bei dieser Methode einen so abweichenden Wert erhält, erklärt er dadurch, daß neben der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Verbindung $H_2TeO_4 + 2H_2O$ bei niederer Temperatur noch ein um 3 Mol. H_2O reicheres Hydrat existiert; er nimmt nun an, daß dieses Hydrat in sehr geringer Menge mit dem stabilen Hydrat kristallisiert und erklärt so die Gewichtskonstanz der Tellursäure, als auch den größeren Gewichtsverlust derselben bei der Ueberführung in TeO_2.

35. Als Abszisse ist hier die betreffende Jahreszahl, als Ordi-

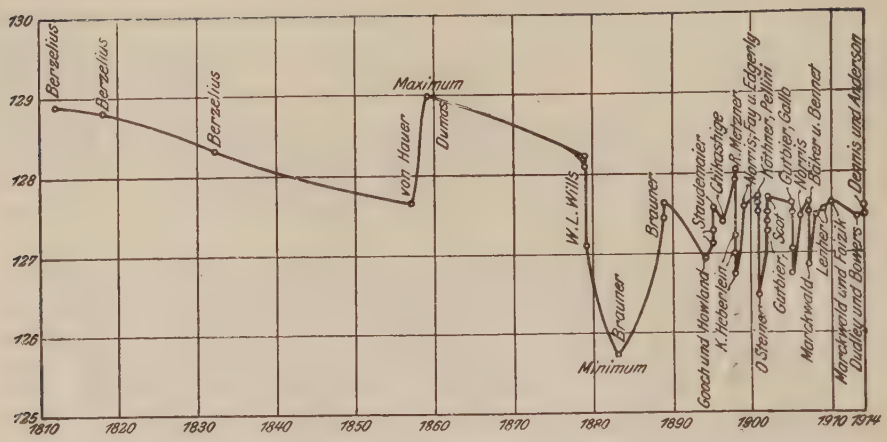

Fig. 1

Trotz der zahlreich erschienenen Arbeiten hatte ich mich entschlossen, das Atomgewicht des Tellurs von neuem zu bestimmen, und zwar aus folgenden Gründen. Einmal wollte ich durch eine einwandfreie Methode feststellen, ob das Atomgewicht des Tellurs wirklich höher liegt als das des Jods, und anderseits wollte ich die Grenzen, in denen sich das Atomgewicht bisher bewegte, durch eine möglichst große Exaktheit der Bestimmungen recht nahe aneinander bringen.

Die Vorversuche zu der vorliegenden Arbeit waren schon von A. Stähler und W. A. Skinder ausgeführt worden. Auf Veranlassung von Herrn Dr. A. Stähler übernahm ich im Februar 1913 das Thema und führte es so, wie im folgenden mitgeteilt, durch. Die Arbeit wurde wesentlich dadurch gefördert, daß die Königlich Preußische Akademie der Wissenschaften eine größere Summe zur Bestreitung der Kosten für Ausgangsmaterialien und Apparate bewilligte, wofür auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt wird.

---

nate die zugehörige Atomgewichtszahl eingetragen. Eine ähnliche, bereits von W. Skinder aufgestellte Kurve ist bisher nicht veröffentlicht worden.

B. Allgemeiner Teil.

I. Wahl der Reinigungsmethode.

Die in den letzten Jahrzehnten ausgeführten Arbeiten über das Atomgewicht des Tellurs zeichnen sich vor den früheren besonders dadurch aus, daß in ihnen exakte Methoden für die Darstellung wirklich reinen Materials ausgearbeitet worden sind. Besteht doch für eine Atomgewichtsbestimmung die erste Aufgabe in der Darstellung eines den höchsten Anforderungen auf Reinheit entsprechenden Arbeitsmaterials. Daher haben auch die verschiedenen Forscher unendlich große Mühe und ganz besondere Sorgfalt darauf verwandt, in den Besitz eines absolut reinen Tellurmaterials zu gelangen.

Brauner[36], der vom ungarischen Rohtellur ausging, stellte sich zunächst eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd her, aus der er das Tellur mit Schwefeldioxyd fällte; dies schmolz er dann mit Cyankalium zusammen und leitete durch die wässerige Lösung der Schmelze, die zum größten Teil aus Kaliumtellurid bestand, Luft; hierdurch wurde das Tellur abermals ausgefällt, und zwar in schönen Kristallen; vor der weiteren Verarbeitung destillierte er das Tellur noch im Wasserstoffstrom.

Staudemaier[37] reinigte sein Rohtellur ebenso wie Brauner durch Reduktion des Tellurdioxydes mittels schwefliger Säure und führte darauf das amorphe Tellur nach einer eigenen Methode durch Oxydation mit Chromsäure in salpetersaurer Lösung in Tellursäure über, die er durch mehrmalige Kristallisation reinigte.

---

36. Monatshefte für Chemie **10**, 411 (1889).
37. Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 192 (1895).

Diese beiden Reinigungswege von Brauner und Staudemaier kombinierte Heberlein[38], indem er das ungarische Rohtellur zunächst nach der Brauner schen Methode von den gröbsten Verunreinigungen befreite und das so erhaltene reinere Produkt nach Staudemaier in die Tellursäure verwandelte, die er mehrmals umkristallisierte.

Steiner[39] führte das Tellur in das von Kraft und Lyons[40] entdeckte Diphenyltellurid von der Formel

$$C_6H_5—Te—C_6H_5$$

über, das er vor der weiteren Verarbeitung durch Destillieren im Vakuum reinigte, während Norris, Fay und Edgerly[41] das basische Tellurnitrat durch mehrmalige Kristallisation rein darstellten.

Köthner[42] fällte das Metall zunächst aus einer salzsauren Lösung des Tetrachlorides mittels Schwefeldioxyd und destillierte es im Vakuum; das destillierte Produkt verwandelte er dann ebenfalls in das basische Nitrat, das auch wieder durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt wurde. Das Reinigungsverfahren von Köthner war insofern von großer Bedeutung, als er anscheinend der erste war, der die Reinheit seiner Tellurpräparate auf spektralanalytischem Wege kontrolliert hat.

Zu gleicher Zeit prüfte Gutbier[43] die Staudemaier-sche Methode nach und gewann aus der reinen Tellursäure durch Reduktion mit Wasserstoff reines Tellur.

Scott[44] stellte aus Tellur Trimethyltellurjodid bzw. -bromid dar, das er durch mehrmaliges Destillieren reinigte, während Pellini[45] Tellur zunächst nach Brauner be-

---

38. Inaug.-Diss. Basel 1898.
39. Ber. d. chem. Ges. **34**, 570 (1901).
40. Ber. d. chem. Ges. **27**, 1679 (1894).
41. Americ. Chem. Jour. **23**, 105 (1900).
42. Lieb. Ann. **319**, 1 (1901).
43. Lieb. Ann. **320**, 52 (1902).
44. Proc. Chem. Soc. **18**, 112 (1902).
45. Ber. d. chem. Ges. **34**, 3807 (1901).

handelte und es in das Diphenyltelluriddibromid verwandelte; dieses wurde durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu Tellurdioxyd oxydiert und dann durch schweflige Säure zu Tellur reduziert, das durch eine darauf folgende Destillation im Wasserstoffstrom und im Vakuum gereinigt wurde.

Baker und Bennet[46] kombinierten ebenfalls das Braunersche und Staudemaiersche Verfahren, kristallisierten die hiernach hergestellte Tellursäure mehrmals um und verwandelten sie in Tellurdioxyd, das sie ebenfalls zu Tellur reduzierten und zum Schluß noch im Wasserstoffstrom destillierten.

Das Staudemaiersche Verfahren benutzte ferner auch Marckwald[47], indem er durch mehrmaliges Umkristallisieren reine Tellursäure darstellte.

Lenher reinigte das Tellur bei seiner ersten Untersuchung[48] hauptsächlich durch schon von früheren Forschern angewandte Fällungsmethoden, während er bei seiner zweiten Arbeit[49] vom Kaliumtellurbromid ausging, das er durch zahlreiches Umkristallisieren rein erhielt.

Dudley und Bowers[50] reinigten wieder das Tellurmaterial durch mehrmalige Kristallisation des basischen Nitrates, das sie dann ins Metall zurückverwandelten und schließlich im Wasserstoffstrom zusammenschmolzen.

Aus dieser eben gegebenen Uebersicht ersieht man, daß bei den meisten angewandten Methoden die Reinigung des Materials hauptsächlich durch fraktionierte Kristallisation erzielt worden ist. Die ausschließliche Reinigung des Metalls durch Fällung ist nicht sehr empfehlenswert; namentlich liefert die Schwefeldioxydmethode bei Anwesenheit von Schwermetallen niemals ein reines Tellur, wahrscheinlich wegen des gleich-

---

46. Jour. Chem. Soc. **91**, 1849 (1907).
47. Ber. d. chem. Ges. **40**, 4730 (1907).
48. Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 745 (1908).
49. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 20 (1909).
50. Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 875 (1913).

zeitigen Mitreißens von Telluriden[51]. Die schlechte Beschaffenheit des bei einem Teil der folgenden Untersuchung benutzten Ausgangsmaterials aus Ungarn, das angeblich nach dieser Methode gereinigt worden war, ist ein ausreichender Beweis dafür[52]. Ueberraschen muß es jedoch, daß ein so beliebtes Reinigungsverfahren wie die fraktionierte Destillation beim Tellur so wenig zur Anwendung gekommen ist. Steiner und Scott[53] haben organische Tellurverbindungen der fraktionierten Destillation unterworfen; auch ist Tellur selbst verschiedentlich destilliert worden. Anderweitige Destillationsmethoden sind nicht angewandt worden. Ueber die Zweckmäßigkeit und Wirksamkeit der Destillation des Tellurs hat zuerst Köthner[54] nähere Angaben gemacht. Die erhaltenen Resultate waren äußerst günstig; denn das von ihm gereinigte Tellur enthielt nach der Destillation nur noch Antimon, während alle übrigen Verunreinigungen, die sich durch andere Reinigungsverfahren nicht hatten entfernen lassen, wie z. B. Gold, Silber, Kupfer, Wismut, Selen und Arsen, nach dem Befund der Spektralanalyse vollkommen verschwunden waren.

In der nachfolgenden Untersuchung war zunächst die Aufgabe gestellt worden, ein spektroskopisch reines Tellurmaterial darzustellen. Zur Erreichung dieses Zieles wurde die Reinigung des Ausgangsmaterials[55] durch Kombination von Fällungs- und Destillationsmethoden bewirkt. Zunächst wurde ein schon von Berzelius bei der Trennung von Tellur und Silber angewandter Weg beschritten[56], der darin bestand, daß das Gemisch mit Chlor behandelt wurde; Tellur ging in flüchtiges Tellur-

51. Vgl. z. B. Brauner und Kuzma, Berichre d. chem Ges. **40**, 3362 (1907).
52. Vgl. Seite 37, Ergebnis der Reinigung.
53. l. c.
54. Lieb. Ann. **319**, 24 (1901).
55. s. unten Seite 37.
56. Pogg. Ann. **28**, 394 (1833).

tetrachlorid über, während nichtflüchtiges Silberchlorid zurückblieb[57].

Ueber die Wirkungsweise dieser Reinigungsmethode von Tellurmaterial über das Tetrachlorid liefert uns ein Vergleich der Siedepunkte einiger oft mit dem Tellur zusammen vorkommender Metalle einige Anhaltspunkte. Antimon, das als Metall durch Vakuumdestillation aus Tellur nicht entfernt werden kann[58], geht hierbei in Antimontrichlorid über, das ungefähr bei 230 °, also 158 ° tiefer siedet als Tellurtetrachlorid. Man darf daher wohl annehmen, daß durch eine mehrmalige Destillation das Antimon auf diese Weise herausgebracht wird. Dasselbe gilt von Zinn, Arsen, Schwefel und Selen, deren Chloride noch tiefer sieden als Antimontrichlorid. Anderseits sind die Chloride von Kupfer, Blei, Silber und Gold so schwer flüchtig, daß diese Metalle sich kaum noch in dem mehrmals destillierten Tellurtetrachlorid als Verunreinigung vorfinden können.

Weniger günstig ist diese Methode zur Entfernung von Eisen und Wismut, da die Siedepunkte der Chloride dieser beiden Elemente nicht weit genug von dem des Tellurtetrachlorides entfernt sind. Dies war jedoch von geringerer Bedeutung, da beide Elemente vollständig durch die Vakuumdestillation des Metalls herausgebracht werden[59]. Aller Voraussicht nach durfte man daher auf einen guten Erfolg hoffen, wenn man bei der Reinigung des Tellurmaterials diese Methode mit der Köthnerschen Destillationsmethode kombinierte, wozu noch als dritter Weg die schon oft angewandte Fällung als Metall durch Schwefeldioxyd kam.

---

57. Reines Tellurtetrachlorid ist durch Destillation in neuerer Zeit auch von Michaelis (Ber. d. chem. Ges. **20**, 1780 (1887) dargestellt worden, der damit das Molekulargewicht dieser Verbindung bestimmt hat. Ferner haben Baker und Bennet (Jour. Chem. Soc. **91**, 1849, 1907) vergeblich versucht, durch fraktionierte Destillation des Tetrachlorides das Tellur zu zerlegen; weitere Arbeiten über das Tetrachlorid sind nicht ausgeführt worden.

58. Vgl. Köthner l. c.

59. Vgl. Köthner l. c.

Der Vollständigkeit halber soll hier auch noch erwähnt werden, daß vorher von W. A. Skinder[60] auch versucht worden war, Tellur zur weiteren Reinigung ins Aetyltellurid bzw. -hydrotellurid überzuführen; denn gerade die organischen Verbindungen sollten ein ausgezeichnetes Hilfsmittel bieten, die völlige Reinigung des Tellurs herbeizuführen[61]. Die Versuche mußten jedoch wegen der unangenehmen physiologischen Wirkungen und des unerträglich lang anhaftenden Geruches der benutzten Verbindung abgebrochen werden[62]. In der vorliegenden Untersuchung wurden daher nur die drei oben angegebenen Reinigungsmethoden benutzt.

Im einzelnen war der bei der Darstellung reinen Materials beschritttene Weg folgender: Das als Ausgangsmaterial dienende Metall[63] wurde zwecks Eliminierung der gröbsten Verunreinigungen zunächst im Vakuum destilliert und dann in das Tetrachlorid übergeführt. Letzteres wurde sorgfältig fünf- bis sechsmal im Chlorstrom fraktioniert und hierbei nur der konstant siedende Anteil aufgefangen. Das reine Destillat wurde nach Lösung in reiner verdünnter Salzsäure durch Schwefeldioxyd wieder zu Tellur reduziert, letzteres gründlichst gewaschen und getrocknet. Darauf wurde das Metall nochmals im Vakuum destilliert und in geschmolzenem Zustand mit reinstem Wasserstoff behandelt, womit das eventuell an der Oberfläche sitzende Tellurdioxyd zu Tellur reduziert wurde. Mit Rücksicht auf die Gefahr, daß das flüssige Tellur leicht Bestandteile aus dem Glase herauslösen konnte, wurde die letzte Destillation in Röhrchen aus Quarzglas wiederholt.

Das nach der eben angegebenen Methode gereinigte Tellur war, wie die Spektral-

60. s. Seite 11.

61. Vgl. Köthner, Lieb. Ann. **319**, 27 (1901).

62. Vgl. Baker und Bennet, Jour. Chem. Soc. **91**, 1854 (1907).

63. s. Seite 37.

analyse[64] ergab, frei von jeder Verunreinigung. Auch führten die nach dieser Methode gereinigten Tellurproben verschiedener Abkunft sämtlich zu einem und demselben Atomgewichtswert[65].

II. Wahl der Bestimmungsmethode.

An die Darstellung des reinen Materials schloß sich die eigentliche Atomgewichtsbestimmung. Hier war zunächst auf zwei für jede Atomgewichtsbestimmung wichtige Punkte zu achten: Erstens mußte sowohl das Ausgangs- wie das Endprodukt eine absolut zuverlässige Wägeform haben, und zweitens die Ueberführung des Ausgangsproduktes in das Endprodukt quantitativ verlaufen. Vom Tellur gibt es nur zwei absolut zuverlässige Wägeformen: 1. das geschmolzene Tellur und 2. das Tellurdioxyd[66]. Alle übrigen Tellurverbindungen sind entweder zu flüchtig oder zu hygroskopisch oder aber auch von zu ungewisser Zusammensetzung, wie z. B. die Tellursäure[67]. Für eine Atomgewichtsbestimmung kamen daher nur zwei Wege in Betracht: 1. die Oxdation von Te zu TeO_2 oder 2. die Reduktion von TeO_2 zu Te. Beide Wege sind schon früher beschritten worden. Da jedoch die erste Methode experimentell weit leichter auszuführen ist als die zweite, bei ihr daher also auch aller

64. Die Reinheit der dargestellten Tellurpräparate wurde auf spektralanalytischem Wege von Herrn Professor Dr. Konen in Münster i. W. untersucht; ich möchte es auch an dieser Stelle nicht unterlassen, Herrn Professor Dr. Konen für sein freundliches Entgegenkommen und seine Bereitwilligkeit meinen ergebensten Dank auszusprechen. Ueber die Ergebnisse der Untersuchung, die auch aus anderen Gründen interessant ist, soll später noch ausführlich berichtet werden.

65. s. Seite 37, Ergebnis der Reinigung; Seite 46, Ergebnis der Bestimmung.

66. Vgl. Köthner Lieb. Ann. **319**, 32 (1901).

67. s. Ann. 34.

Wahrscheinlichkeit nach die Versuchsfehler weit geringer sein werden, so ist die Ueberführung des Tellurs in Tellurdioxyd für eine Atomgewichtsbestimmung der einfachste und zugleich auch zuverlässigste Weg, jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Ueberführung von Te in TeO_2 sich quantitativ ausführen läßt. In diesem Falle verdient die letzte Methode vor allen anderen auch noch deswegen den Vorzug, weil man hier bei der Berechnung das Atomgewicht direkt auf Sauerstoff, die Basis aller Atomgewichte, beziehen kann, und man somit von vornherein Fehler vermeidet, die sonst leicht durch die Zuhilfenahme von Elementen mit nicht genau bestimmten Atomgewichten verursacht werden können.

Die direkte Oxydation des Tellurs zu Tellurdioxyd ist bisher bei Atomgewichtsbestimmungen nicht ausgeführt worden, wahrscheinlich wegen der großen Gefahr einer Inklusion von unangegriffenem Tellur durch das gebildete Tellurdioxyd. Dagegen ist mehrfach die indirekte Oxydation, z. B. durch Behandlung mit Salpetersäure oder Königswasser versucht worden. Hierher gehören die Arbeiten von Berzelius[68], Wills[69], Brauner[70], Pellini[71] und Lenher[72].

Aber auch die von diesen Forschern beschritttenen Arbeitswege sind mehr oder weniger mit Fehlern behaftet. Berzelius[73] hat leider keine näheren Angaben über die Ausführung seiner Bestimmung gemacht, und so ist es schwer zu sagen, welche Fehler ihm bei seiner Arbeitsweise unterlaufen sind. Die hohen Werte, die er für das Atomgewicht gefunden hat, deuten darauf hin, daß er bei seinen Bestimmungen zu wenig Tellurdioxyd erhalten hat. Hierfür gibt es nun zwei Erklärungen; entweder hat sich beim Glühen etwas Tellurdioxyd verflüchtigt

68. Pog. Ann. **28**, 395 (1833); **32**, 14 (1834).
69. Jour. Chem. Soc. **35**, 704 (1879).
70. Monatsheft f. Chemie **10**, 417 (1889).
71. Ber. d. chem. Ges. **34**, 3807 (1901).
72. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 745 (1908).
73. Pog. Ann. **28**, 395 (1833); **32**, 14 (1834).

oder aber, was wohl der Hauptfehler bei seiner Bestimmung gewesen sein wird, ist es ihm nicht gelungen, das geschmolzene Tellur in Salpetersäure vollkommen zu lösen. Dies ist aber für die vollständige Oxydation des Tellurs durchaus notwendig. Denn erhält man bei der Auflösung des Tellurs in Salpetersäure keine absolut klare Lösung, so steht zu befürchten, daß das noch nicht gelöste Tellur von dem sich ausscheidenden Tellurdioxyd inkludiert und somit von der weiteren Oxydation ausgeschlossen wird, man also in diesem Falle zu wenig Tellurdioxyd erhält. Diesen Fehler haben auch die Arbeiten von Wills[74] und Brauner[75], die ebenfalls das Tellur nicht vollkommen in Salpetersäure lösen konnten. Um hier Abhilfe zu schaffen, hat Wills die Lösung des Tellurs in Königswasser vorgenommen. Beim Eindampfen der Lösung verflüchtigt sich aber stets, wie Brauner[76] nachgewiesen hat, Tellur in Form von Tellurtetrachlorid, ein Umstand, den Wills vollkommen unberücksichtigt gelassen hat. Brauner hat denn das Tellur auch in Königswasser gelöst und das fortgehende Tellurtetrachlorid besonders aufgefangen. Sein Versuch, das Tetrachlorid in das basische Sulfat überzuführen und so quantitativ zu bestimmen, ist jedoch gescheitert, da der Ueberschuß an Schwefelsäure nicht hat verjagt werden können, ohne daß ein Teil des basischen Sulfates zersetzt worden wäre. Brauner hat sich deshalb von dieser Methode abgewandt und die Atomgewichtsbestimmung auf andere Weise ausgeführt. Später wählten noch Pellini[77] und Lenher[78] diesen von Berzelius eingeschlagenen Weg. Leider ist bei beiden die Mitteilung so kurz abgefaßt, daß man Einzelheiten über die Ausführungen ihrer Bestimmungen nicht entnehmen kann. Es geht daher auch aus beiden Arbeiten nicht deutlich genug hervor, ob sie das Tellur vollkommen in Lösung

74. Jour. Chem. Soc. **35**, 704 (1879).
75. Monatsheft f. Chemie **10**, 417 (1889).
76. Monatsheft f. Chemie **10**, 417 (1889).
77. Ber. d. chem. Ges. **34**, 3807 (1901).
78. Jour. Americ. Chem. Soc. **30**, 745 (1908).

gebracht haben oder nicht; auch haben beide beim Eindampfen der salpetersauren Lösung des Tellurs keine Vorsichtsmaßregeln getroffen, die, wenn auch sehr geringe, so aber doch stets auftretende Verflüchtigung von TeO_2 zu berücksichtigen[79].

Ich stellte nun durch mehrere Versuche fest, unter welchen Bedingungen das Tellur sich vollkommen in Salpetersäure löste; hierbei ergab sich, daß entgegen den Angaben von Brauner[80] und Köthner[81] 6,5 bis 7 g Tellur in Salpetersäure vollkommen klar gelöst werden können, wenn man 100 ccm einer Säure vom spezifischen Gewicht 1,20 in der Wärme anwendet. Da ich nun durch geeignete Vorsichtsmaßregeln imstande war, diese salpetersaure Lösung ohne Verlust bis zum basischen Nitrat einzudampfen, Köthner ferner die Ueberführung des basischen Nitrates in das Dioxyd als gangbar bewiesen hatte, so war jetzt ein einwandfreier Weg gegeben, das Tellur quantitativ in das Tellurdioxyd überzuführen.

---

79. Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung ist noch eine Arbeit über das Atomgewicht des Tellurs von L. M. Dennis und R. P. Anderson erschienen (s. Anm. 31 und 32), die auch das Te in TeO_2 überführen. Ihre Arbeitsweise hat jedoch die beiden Fehler, daß sie erstens für eine Bestimmung zu wenig Tellur angewandt und zweitens die Ueberführung von Te in TeO_2 in offenen Gefäßen vorgenommen haben.

80. Monatsh. f. Chemie **10**, 417 (1889).

81. Lieb. Ann. **319**, 21 (1901). Köthner hat erkannt, daß es für eine Atomgewichtsbestimmung unumgänglich notwendig ist, das Metall in Salpetersäure quantitativ aufzulösen, und hat, da er an dieser Möglichkeit zweifelte, gleich das basische Nitrat als Ausgangsprodukt benutzt.

C. Experimenteller Teil.

I. Darstellung der Reagenzien.

1. Darstellung reinsten Wassers.

Das für die Darstellung reinsten Tellurs und hernach auch für die eigentliche Atomgewichtsbestimmung notwendige reinste Wasser wurde nach der alten Methode unter Benutzung der Apparate von Stähler und Meyer[82] hergestellt. Der Destillationsapparat war ständig in Betrieb, so daß stets frisch destilliertes Wasser zur Verfügung stand. 250 ccm dieses Wassers wurden in einer blanken Platinschale eingedampft, in der sie weder einen sichtbaren noch wägbaren Rückstand hinterließen.

2. Darstellung reinster Salpetersäure.

Reine konzentrierte (65prozentige) salzsäurefreie Salpetersäure wurde aus einem Richardskolben durch einen eingeschliffenen Quarzkühler in eine durch einen Exsikkator vor Staub geschützte Quarzschale (s. Fig. 2) abdestilliert und der Inhalt der Schale auf das Doppelte mit reinstem Wasser verdünnt. Die so erhaltene 32,5prozentige Salpetersäure hinterließ nach dem Eindampfen in einer Platinschale keinen durch Wägung feststellbaren Rückstand.

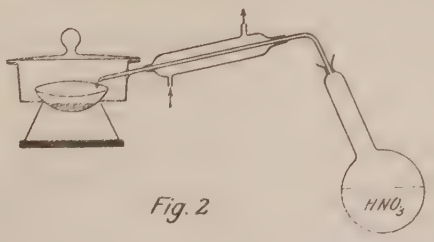

Fig. 2

82. Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 383 (1911).

3. Darstellung reinsten Tellurs.

a) Destillation des Tellurs im Vakuum.

Um das Ausgangsmaterial reiner zu gestalten, wurde das Tellur zweimal im Vakuum destilliert. Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt zunächst in einem Achatmörser gepulvert und dann durch ein Trichterrohr in ein einseitig zugeschmolzenes, dickwandiges Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas eingeschüttet. Das Trichterrohr mußte, damit das obere Rohr durch das Ausgangsmaterial nicht verunreinigt wurde, bis zum zugeschmolzenen Ende hinunterreichen. Das Verbrennungsrohr (Fig. 3), das eine Weite von ungefähr 26 mm

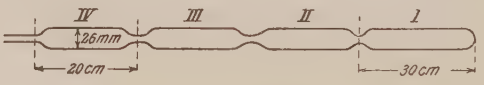

Fig. 3

und eine Länge von 90 cm besaß, war durch drei Einschnürungen in vier Teile geteilt, von denen der erste 30 cm, die übrigen drei je 20 cm lang waren. Die Einschnürungen dienten dazu, das Abwärtsfließen des geschmolzenen, noch nicht destillierten, sowie das Zurückfließen des schon destillierten Tellurs zu verhindern. Nun wurde mittels einer selbsttätigen Quecksilberpumpe evakuiert. Zwischen dem Destillationsrohr und der Quecksilberpumpe war noch ein Trockenturm mit Phosphorpentoxyd und ein Watterohr zum Zurückhalten von etwaigen Wasser- und Tellurdämpfen eingeschaltet, außerdem noch ein Manometer, mit dessen Hilfe man das Vakuum ablesen konnte. Hatte man dann ein Vakuum von 1—2 mm erzielt, was meistens ohne jede Schwierigkeit vor sich ging, so wurden die ersten drei Teile des Rohres mittels eines Verbrennungsofens langsam erwärmt. Nach einiger Zeit schlug sich dann an dem vierten, nicht erwärmten Teile des Rohres ein schwarzer Beschlag nieder, der infolge der flüchtigen Verunreinigungen von farbigen Rändern

umsäumt war. Jetzt wurde der erste Teil des Rohres, in dem sich das Tellur befand, auf dunkle Rotglut erhitzt. Bald darauf verwandelte sich das geschmolzene Tellur in einen grünlichgelben Dampf, der sich in dem zweiten Teile des Rohres zu quecksilberartigen Metallkügelchen kondensierte. War alles Tellur in den zweiten Teil überdestilliert, so wurde auch dieser auf dunkle Rotglut erhitzt; der erste Teil wurde natürlich weiter erhitzt, um ein Zurückdestillieren des Tellurs zu verhindern. Nachdem nun in derselben Weise das Tellur in den dritten Teil des Rohres überdestilliert war, wurde der Ofen ganz abgestellt, während die Pumpe bis zum völligen Erstarren des Tellurs in Betrieb gehalten wurde. War dann alles erkaltet, so wurde das Verbrennungsrohr, nachdem vorsichtig Luft eingelassen worden war, aus dem Ofen herausgenommen und zu Beginn des dritten Teiles entzweigeschnitten; das schön kristallisierte, silberartig aussehende Tellur konnte mit Leichtigkeit mittels einer Platinpinzette entfernt werden. Es wurden bei dieser Versuchsanordnung ungefähr 30—40 g Tellur auf einmal destilliert. Das destillierte Tellur wurde in größeren Wägegläschen aus Jenaer Glas aufbewahrt.

b) Ueberführung des Tellurs in Tellurtetrachlorid und Destillation des Tetrachlorids im Chlorstrom.

Nachdem das Tellur durch die eben beschriebene Destillation im Vakuum von den gröbsten Verunreinigungen befreit worden war, wurde es zur weiteren Reinigung in das Tetrachlorid überführt. Hierzu wurde folgende aus Figur 4 ersichtliche Apparatur benutzt.

In einem Destillationskolben (1) mit aufgesetztem eingeschliffenem Tropftrichter (1a) wurde durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf reinstes Kaliumpermanganat (Kahlbaum) Chlor entwickelt. Ging diese Chlorentwicklung trotz einer reichlichen Menge von Salzsäure zu langsam vor sich, so

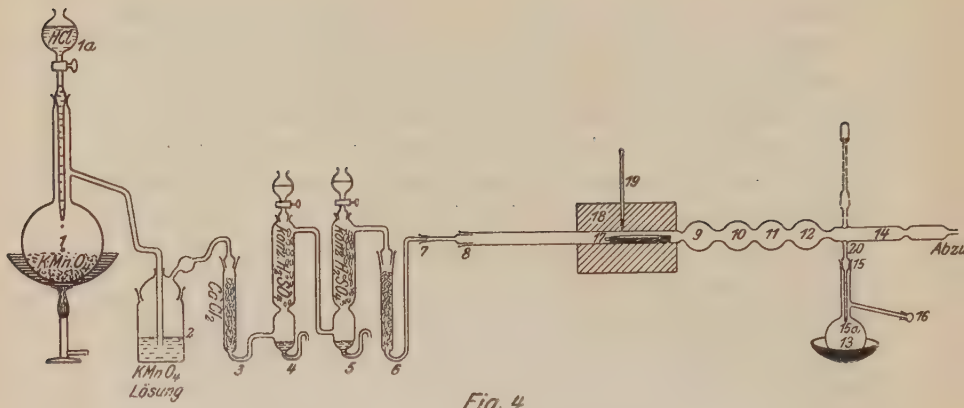

Fig. 4

wurde der Kolben in einem Eisenbad erwärmt. Das gebildete Chlor wurde zunächst durch eine Waschflasche (2) mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat geschickt, um das Gas von etwa mitgerissenen Salzsäuredämpfen zu befreien. Zwecks sorgfältiger Trocknung mußte es dann zuerst ein Chlorcalciumrohr (3) und hiernach zwei Waschtürme mit konzentrierter Schwefelsäure (4, 5) passieren. Darauf wurde es durch ein Rohr mit Glaswolle (6) geleitet, um etwa mitgerissene Säuretropfen zurückzuhalten; erst jetzt konnte es durch ein Verbindungsstück (7, 8) in den eigentlichen Apparat zur Darstellung des Tetrachlorids gelangen. Bei dieser ganzen Apparatur waren alle Verbindungen entweder durch Verschmelzen oder durch gutschließende Glasschliffe hergestellt.

Der Apparat zur Darstellung des Tetrachlorides bestand aus einem ungefähr 50 cm langen und 19 mm weiten Jenaer Verbrennungsrohr (8), an das sich dann vier Kugeln (9, 10, 11, 12) von ungefähr 5 cm Durchmesser anschlossen. Auf diese folgt wiederum ein 20 cm langes Verbrennungsrohr (14), das in der Mitte eine Einschnürung und unmittelbar an den Kugeln ein Abflußrohr (20) besaß. Dieses Abflußrohr war so eingerichtet, daß es an seinem Ende mittels einer Kappe (15a) luft-

dicht verschlossen werden konnte. In der Mitte besaß es einen Schliff (15), auf den gleichzeitig 12 Destillationskolben paßten. Diese Kolben konnten also alle mit dem Darstellungsapparat in Verbindung gebracht werden.

Bei der Darstellung des Tellurtetrachlorids wurde nun folgendermaßen verfahren. An dem Verbindungsstück (7, 8) wurde der sorgfältig gereinigte und getrocknete Apparat geöffnet und ein passendes Porzellanschiffchen (17) mit 15 bis 20 g zerkleinertem Tellur mittels eines Glasstabes bis zu den Kugeln hineingeschoben. Dann wurde ein Chlorstrom durch den Apparat geleitet. Erst nachdem die ganze Luft durch das Chlor verdrängt worden war, wurde das Schiffchen durch einen Aluminiumheizblock (18) auf 180—200 ° erhitzt. Die Temperatur wurde durch ein Stickstoffthermometer (19) im Heizblock gemessen. Das Tellur verwandelte sich nun allmählich in eine schwarze Flüssigkeit, das Tellurdichlorid, das zum Teil in die erste Kugel (9) floß und erstarrte. Nachdem alles Tellur vom Chlor angegriffen war, wurde die Temperatur allmählich auf 380 ° gesteigert und der Chlorstrom verstärkt. Jetzt verwandelte sich das noch im Schiffchen befindliche Tellurdichlorid in das Tetrachlorid und destillierte als bernsteingelbe Flüssigkeit in die erste Kugel, wo es zu einem gelblichweißen festen Körper erstarrte. War alles Tetrachlorid aus dem Schiffchen herausdestilliert, so wurde der Chlorstrom wieder abgeschwächt und das in der Kugel erstarrte Tellurdi- und tetrachlorid durch die fächelnde Flamme eines Dreibrenners bis unterhalb der Siedetemperatur erhitzt. Nach einiger Zeit färbte sich dann der ganze Inhalt der Kugel bernsteingelb, ein Zeichen dafür, daß jetzt alles Dichlorid in das Tetrachlorid übergeführt worden war. Darauf wurde das Tellurtetrachlorid sorgfältig in die nächste Kugel (10) überdestilliert, wobei der Vorlauf durch die letzten beiden Kugeln und das letzte Rohr (14) in den Abzug getrieben wurde. Dieselbe Operation wurde zweimal wiederholt, bis das Tellurtetrachlorid sich schließlich in der vierten Kugel (12) befand.

Jetzt wurde der ganze Apparat um 180 ° gedreht, und zwar so, daß das Abflußrohr (20), das vorher nach oben stand, abwärts gerichtet war; außerdem wurde am Schliff des Abflußrohres, das jetzt am Ende geöffnet wurde, ein Destillationskolben (13) angesetzt, so daß man das Tetrachlorid aus der Kugel (12) bequem durch das erwärmte Abflußrohr in den Kolben hineindestillieren konnte. Da hierbei leicht infolge des über 300 ° heißen Tetrachlorides der Kolben durch die plötzliche Erwärmung platzen konnte, so wurde er, um in einem solchen unangenehmen Falle wenigstens einen Materialverlust zu vermeiden, in eine saubere Porzellanschale hineingestellt. Nachdem dann endlich alles Tellurtetrachlorid in den Kolben hineindestilliert worden war, wurde er wieder abgezogen und ebenso wie das Abflußrohr durch Stopfen bzw. Kappen (15, 15a, 16) luftdicht verschlossen, um das dargestellte Tetrachlorid vor den Wasserdämpfen der Luft zu schützen. Der Apparat wurde dann wieder in seine alte Lage gebracht und das Schiffchen, das mittlerweile erkaltet war, wurde durch ein frischgefülltes ersetzt. Jetzt wurde durch einen zweiten Aufschluß nach derselben Weise neues Tetrachlorid hergestellt und in demselben Kolben zu dem zuerst dargestellten hinzudestilliert. Hatte man auf diese Art den Kolben mit einer ausreichenden Menge Tellurtetrachlorid angefüllt, wozu in der Regel vier Aufschlüsse genügten, so konnte man an die Destillation des Tetrachlorids gehen, die in einem mäßigen Chlorstrom vorgenommen wurde.

Das Chlor wurde auch in diesem Falle dem auf Seite 26 beschriebenen Apparat entnommen; nur wurde das alte Verbindungsstück (7, 8) durch ein neues (5 in Fig. 5) ersetzt, das den Chlor-Trockenapparat mit jedem der 12 Destillationskolben verbinden konnte. Zum Ablesen des Siedepunktes wurde ein Stickstoffthermometer (3) benutzt, das an einem Haken (2), der sich oben im Verbindungsstück befand, aufgehängt war. Als Vorlage diente ein zweiter Destillationskolben (II), dessen Ansatzrohr durch ein Glasrohr mit dem Abzug in Verbindung gebracht wurde Bei einem mäßigen Chlorstrom wurde dann

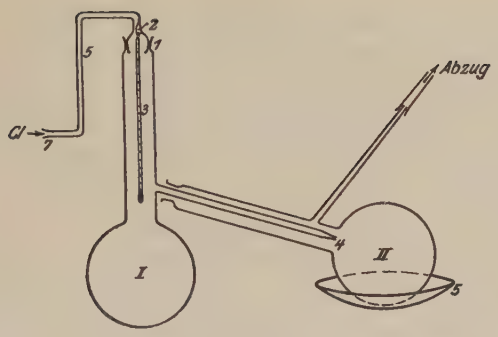

Fig. 5

der erste Kolben (I) durch die fächelnde Flamme eines Dreibrenners so lange erhitzt, bis der Siedepunkt des Tetrachlorides konstant geworden war; je nach der Stärke des Chlorstromes schwankte er von 386—388 °. Jetzt wurde jeder Beschlag, der sich im Hals und im Ansatzrohr des Destillationskolbens gebildet hatte, mittels des Dreibrenners auf das Sorgfältigste in die Vorlage getrieben und diese dann durch einen vollständig sauberen und trockenen Kolben ersetzt. Das Tellurtetrachlorid wurde nun bei konstantem Siedepunkt überdestilliert; stieg dann wieder der Siedepunkt, so wurde die Destillation beendet. Nach dem Erkalten des destillierten Tellurtetrachlorids wurde der Destillationskolben durch die bisherige Vorlage ersetzt und die Destillation in der eben beschriebenen Weise zum zweiten Male ausgefürt. Nachdem sie fünfmal wiederholt worden war, wurde schließlich das Tellurtetrachlorid in eine Einschmelzflasche aus Jenaer Thermometerglas destilliert und dort eingeschlossen.

c) Reduktion des destillierten Tellurtetrachlorids zu amorphem Tellur.

Nach diesen Operationen kam es nun darauf an, das Tellurtetrachlorid wieder in geschmolzenes Tellur zurückzuverwandeln, da dieses doch die Ausgangswägeform für die Atomgewichts-

bestimmung werden sollte. Natürlich trug die Rückverwandlung auch zur Reinigung des Tellurs bei. Die Reduktion des Tetrachlorids zu Tellur wurde folgendermaßen ausgeführt[83]. Das Tetrachlorid wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und bis zum Verschwinden der Gelbfärbung mit reinstem Wasser verdünnt. Darauf wurde in die auf 70 bis 80 ° erwärmte Lösung so lange gasförmiges Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Flüssigkeit sich durch Absetzen des ausgeschiedenen amorphen Tellurs geklärt hatte. Dieses wurde dann durch zwei mit Platinkonen versehene Platintrichter abfiltriert. Das Filtrat wurde nochmals mit schwefliger Säure behandelt und das nachgefallene Tellur zu dem ersten hinzugetan. In der Regel war jetzt alles Tellur ausgefällt, denn eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Probe des neuen Filtrates, aus dem durch Kochen zuerst die schweflige Säure entfernt worden war, lieferte keinen braunen Niederschlag von Tellurdisulfid mehr. Im anderen Falle wurde die Behandlung des Filtrats mit Schwefeldioxyd bis zum Verschwinden dieser Reaktion wiederholt. Das ausgefällte Tellur wurde dann sorgfältig unter Benutzung einer Zentrifuge mit heißem Wasser ausgewaschen, bis auch die geringste Spur von Schwefeldioxyd entfernt worden war. Darauf wurde das Tellur in Platinschalen übergefüllt und im Vakuumbad sorgfältig getrocknet. Bei dieser Versuchsanordnung betrug die Ausbeute nahezu 98 % (für Te = 127,5).

Immerhin ist diese Reduktionsmethode des Tellurtetrachlorides zu Tellur ziemlich umständlich, da ja das Tellur nicht auf einmal ausfällt und daher eine mehrmalige Behandlung der salzsauren Lösung des Tellurtetrachlorids erforderlich ist. Aus diesem Grunde wurde die von Brauner aufgestellte Behauptung[84],

---

83. Es wurden auch Schritte zur Reduktion des wasserfreien Chlorides durch Wasserstoff unternommen, von der endgültigen Ausführung jedoch Abstand genommen, da hierbei eine weitere Reinigung des Tellurs, wie sie bei der Fällungsmethode erzielt wird, nicht zu erwarten war.

84. Ber. d. chem. Ges. 40, 3. 3367 (1907).

daß das Tellur unter Druck gleich quantitativ ausfalle, durch einen Versuch im Einschlußrohr nachgeprüft und bestätigt. Der größte Teil des dargestellten und gereinigten Tetrachlorids wurde daher nun nicht nach der oben beschriebenen Weise verarbeitet, sondern die Fällung des Tellurs durch Schwefeldioxyd in einem besonders zu diesem Zweck hergestellten Autoklaven vorgenommen. Damit nun durch diese Operation das reine Material nicht wieder verunreinigt werden konnte, war der Autoklav, der 1½ Liter Flüssigkeit bequem aufnehmen konnte, innen mit einer säurefesten Emailleschicht überzogen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in einem Jenaer Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt war, in den Autoklaven gestellt und hiernach in den geschlossenen Autoklaven durch ein Arborventil Schwefeldioxyd aus einer Bombe eingelassen. Nach dem Schließen des Ventils wurde der ganze Autoklav vier bis fünf Stunden lang in einem Wasserbad auf 80° erhitzt; das Manometer zeigte hierbei in der Regel einen Ueberdruck von 18 bis 20 Atmosphären an. Nach dem Erkalten des Autoklaven wurde der Ueberdruck an Schwefeldioxyd wieder abgelassen, der Autoklav geöffnet und das Becherglas mit dem gefällten Tellur herausgenommen, das dann ebenfalls nach der beschriebenen Weise ausgewaschen und getrocknet wurde.

Diese zweite Methode, das Tellur unter Druck im Autoklaven zu fällen, hat vor der erstgenannten den Vorteil, daß man immer gleich bei der ersten Fällung eine quantitative Ausbeute erhält, ohne dabei genau auf die Konzentration der salzsauren Lösung des Tetrachlorides achten zu müssen; man kommt also mit ihr viel schneller zum Ziel. Außerdem arbeitet sie aber auch viel sparsamer als die zuerst angeführte Methode, da naturgemäß im Autoklaven viel weniger Schwefeldioxyd unbenutzt verloren gehen kann. Schließlich hat sie noch die Annehmlichkeit, daß man während der Arbeit nicht von den unangenehmen Schwefeldioxyddämpfen belästigt wird. Aus diesen drei Gründen wurde also, wie schon gesagt, das vorhandene Tellurtetrachlorid zum größten Teile unter Druck im Autoklaven zu Tellur reduziert.

d) Schmelzen und zweite Destillation des Tellurs; Behandlung mit Wasserstoff; letzte Destillation des Tellurs in Quarzröhrchen.

α) Beschreibung der Apparatur (s. Fig. 6).

Das Schmelzen und Destillieren des Tellurs wurde in einem Rohr (1) aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, wie es schon oben[85] beschrieben worden ist, vorgenommen. Als Heizvorrichtung diente wieder ein Verbrennungsofen. Durch ein Dreiwegstück (3) konnte nun das Destillationsrohr sowohl durch eine Wasserstrahlpumpe als auch durch eine Quecksilberpumpe (4), die durch die Wasserstrahlpumpe in Betrieb gesetzt wurde, evakuiert werden. Im ersten Falle wurde durch zwei Glashähne (5 und 6) die Quecksilberpumpe ausgeschaltet, im zweiten Falle sorgte ein dritter Hahn (7) dafür, daß nicht in das durch die

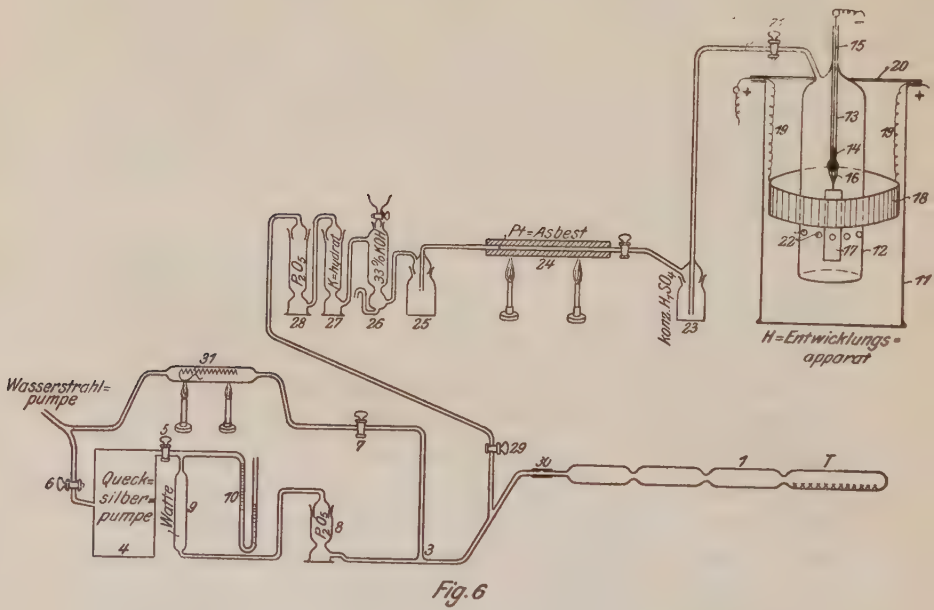

Fig. 6

85. Siehe Seite 23 ff.

Quecksilberpumpe geschaffene größere Vakuum Luft durch die Wasserstrahlpumpe einströmen konnte. Um die Quecksilberpumpe vor Wasserdämpfen und Tellurstaub zu schützen, war noch ein Trockenturm (8) und ein Watterohr (9) vorgelegt; ein eingeschaltetes Manometer (10) diente zum Ablesen des Vakuums.

Der Apparat zur Erzeugung reinen Wasserstoffs, mit dem später das geschmolzene und destillierte Tellur behandelt wurde, bestand aus einem 50 cm hohen und 20 cm weiten Standzylinder (11) und einer darin hängenden 10 cm weiten Glocke (12), durch die ein Glasrohr (13) hindurchging; dieses war unten zugeschmolzen und mit etwas Quecksilber (14) angefüllt, in das ein Zuleitungsdraht (15) hineintauchte. An fünf eingeschmolzenen Platindrähten (16) hing dann ein Platinschiffchen (17) von ca. 10 cm Länge und 2 cm Breite, das als Kathode diente. Als Anode wurde ein Nickelblech (18) benutzt, das sich außerhalb der Glocke befand und an zwei Nickeldrähten (19) aufgehängt war. Als Zersetzungsflüssigkeit diente eine heißgesättigte Lösung von Barythydrat in reinstem Wasser. Eine Kühlvorrichtung war bei diesem Apparat nicht nötig, da die Luftkühlung vollkommen ausreichte. Oben war der Standzylinder mit einer Wellblechplatte (20) bedeckt, um das Hereinfallen von Verunreinigungen in die Flüssigkeit zu verhindern. Der bei der Elektrolyse entwickelte Sauerstoff konnte ungehindert aus dem Standzylinder entweichen, da ja die Weißblechplatte den Zylinder nicht luftdicht abschloß. Der Wasserstoff dagegen sammelte sich in der Glocke an, aus der er durch einen Hahn (21) abgelassen werden konnte. Unten waren an der Glocke etwa in der Höhe des mittleren Platinschiffchens kleine Löcher (22) angebracht, die den Zweck hatten, bei zu langer Wasserstoffentwicklung ein zu weites Zurückdrängen der Flüssigkeitssäule aus der Glocke zu verhindern. Wurde nämlich die Flüssigkeit durch den entwickelten Wasserstoff über das Platinschiffchen hinaus zurückgedrängt, so bildeten sich elektrische Flammenbögen, und es bestand dann leicht die Gefahr, daß durch diese plötzliche Er-

wärmung die Glocke springen konnte. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, waren die Löcher angebracht, durch die bei einer Ueberproduktion der Wasserstoff entweichen konnte und so ein zu weites Zurückdrängen der Flüssigkeitssäule verhindert wurde.

Der entwickelte Wasserstoff wurde zunächst, um ihn von den mitgerissenen Wasserdämpfen zu befreien, durch eine Waschflasche (23) mit konzentrierter Schwefelsäure und dann durch ein mit Platinasbest beschicktes Rohr (24) geleitet, das zum Schutze mit einem Eisenrohr umgeben war und durch zwei Bunsenbrenner erhitzt wurde. Durch die katalytische Wirkung des Platinasbestes wurden die im Wasserstoff noch vorhandenen Spuren von Sauerstoff zu Wasser reduziert, das sich in einer leeren Waschflasche (25) ansammeln konnte. Hiernach mußte der so gereinigte Wasserstoff noch drei Türme passieren, von denen der erste (26) mit Glasperlen und 33 % iger Kalilauge, der zweite (27) mit Kaliumhydrat in Stücken, und der dritte (28) mit Glasperlen und reinem Phosphorpentoxyd angefüllt war. Jetzt erst konnte das Wasserstoffgas durch einen Glashahn (29) in das Destillationsrohr eintreten. Natürlich wurde vor der eigentlichen Verwendung des Wasserstoffs der gesamte Apparat einige Tage in Betrieb gehalten, um die Luft quantitativ aus den Trockentürmen zu verdrängen; damit dieser Vorgang nicht allzu viel Zeit in Anspruch nehmen konnte, waren die Waschflaschen und Trockentürme recht klein gewählt worden. Die notwendigen Verbindungen waren bei dieser Apparatur zur Darstellung reinen Wasserstoffs durch Verschmelzen oder gut schließende Schliffe hergestellt.

Für die letzte Destillation des Tellurs in Quarzröhrchen wurde folgende Apparatur benutzt (s. Fig. 7). Drei hintereinanderliegende Reagenzgläser aus durchsichtigem Quarzglas (1, 2, 3) von 12 cm Länge und 12 mm lichter Weite waren durch zwei gutschließende Schliffe (4 und 5) miteinander verbunden. Das dritte Reagenzglas konnte mit einem Quarzstopfen (6) abgeschlossen werden. An dem zugeschmolzenen Ende der Rea-

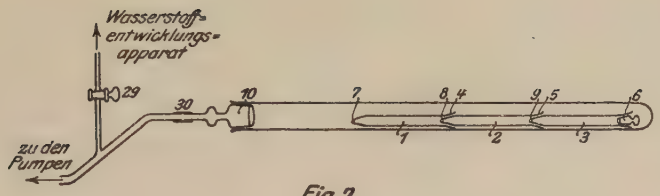

Fig. 7

genzgläser war ein kleines Loch (7, 8 und 9) von etwa 1 mm Durchmesser angebracht, durch das das Tellur hindurchdestilliert wurde. Dieser ganze Quarzapparat befand sich in einem 24 mm weiten Jenaer Verbrennungsrohr, das an dem einen Ende zugeschmolzen war und am anderen durch einen gut eingeschliffenen Stopfen (10) geöffnet und verschlossen werden konnte. Dieser Stopfen war ebenso wie das Destillationsrohr nur durch eine Gummiverbindung (30) mit der übrigen oben beschriebenen Apparatur verbunden, so daß das Destillationsrohr leicht durch dieses eben beschriebene Rohr mit den Quarzröhrchen ersetzt werden konnte.

β) Ausführung der Destillation und Behandlung des destillierten Tellurs mit reinem Wasserstoff.

Das amorphe, sorgfältig getrocknete Tellur wurde durch ein Trichterrohr in das untere Ende eines Destillationsrohres geschüttet und dieses dann mittels eines Gummischlauches (30) mit der gesamten Apparatur verbunden, jedoch so, daß die beiden Glasteile übereinandergriffen oder sich wenigstens berührten. Darauf wurde das Tellur in einem durch die Wasserstrahlpumpe erzeugten Vakuum geschmolzen. War dies geschehen, so wurde die Wasserstrahlpumpe abgestellt und gleichzeitig mittels der Quecksilberpumpe ein Vakuum von 1 bis 2 mm hergestellt, ohne daß die Temperatur des Ofens gesteigert wurde. Jetzt wurde nach dem Abstellen der Quecksilberpumpe vorsichtig reiner Wasserstoff eingelassen und dann abermals evakuiert.

Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt und dann das Tellur in der oben beschriebenen Weise (s. Seite 23 ff.) zweimal destilliert. Das destillierte noch flüssige Tellur blieb nun einige Zeit bei seiner Schmelzpunkttemperatur im Vakuum liegen, um etwa noch eingeschlossene Gase an die Oberfläche gelangen zu lassen. Hiernach wurde wieder Wasserstoff eingelassen, der etwa noch vorhandenes Tellurdioxyd zu Tellur reduzieren sollte, und der Verbrennungsofen dann abgestellt. Nach dem Erkalten wurde die Wasserstrahlpumpe wieder in Betrieb gesetzt, und zwar wurde jetzt über eine erhitzte Silberspirale (31) evakuiert, um etwa noch vorhandenen Tellurwasserstoff, der ja bekanntlich sehr giftig ist, zu binden. Darauf wurde nach dem abermaligen Einlassen von Wasserstoff das Destillationsrohr aus dem Ofen herausgenommen; mittels einer Platinpinzette konnte dann nach dem Zerschneiden des Rohres das silberglänzende Tellur aus dem Rohre entfernt werden.

Da nun die Siedetemperatur des Tellurs trotz des hohen Vakuums nahe bei dem Erweichungspunkt des Jenaer Glases liegt, so stand immerhin zu befürchten, daß das geschmolzene Metall leicht Substanzen aus dem Glas herauslösen und so wieder verunreinigt werden konnte. Deshalb wurde das Tellur, bevor es zu der eigentlichen Atomgewichtsbestimmung verwendet wurde, noch erst in Quarzröhrchen destilliert. Die hierzu benutzte Apparatur ist oben (siehe Seite 26 und 27) beschrieben worden. Für diese letzte Destillation wurde das gereinigte Tellur sorgfältig im Achatmörser zerkleinert und in das letzte Reagenzquarzglas (3 in Fig. 7) gefüllt, das mit dem Quarztropfen verschlossen wurde, um hernach das Herausfließen des geschmolzenen Tellurs zu verhindern. Die anderen beiden Quarzgläser wurden vorgelegt und dann die drei Gläser in das Verbrennungsrohr geschoben. Die Destillation des Tellurs und die Behandlung des destillierten Produktes mit Wasserstoff wurde genau in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Nach der Destillation wurde das Tellur, das sich nun im ersten Reagenzglas befand und durch leises Klopfen sich leicht entfernen ließ, in ein größe-

res Wägeglas aus Jenaer Glas geschüttet und darin unter einer gut schließenden Glasglocke bis zur Atomgewichtsbestimmung aufbewahrt. Infolge der geringen Größe der Quarzröhrchen konnten hier nur ungefähr 10 g Tellur auf einmal destilliert werden.

e) Ergebnis der Reinigung.

Für die Reinigung des Tellurs war die Aufgabe gestellt worden, ein im spektroskopischen Sinne absolut reines Tellur darzustellen. Auf die Erreichung dieses Zieles hatte natürlich der Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials einen wesentlichen Einfluß. Es wurde daher von drei verschiedenen Firmen das reinste ihnen zur Verfügung stehende Tellur bezogen und jedes für sich allein dem eben beschriebenen Reinigungswege unterworfen.

Probe A, die von der American Smelting and Refining Co. bezogen und nach Angabe dieser Firma in Amerika bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer und Blei gewonnen worden war[86], besaß einen verhältnismäßig hohen Reinheitsgrad; durch die qualitative Analyse ließen sich als Verunreinigung nur geringe Mengen von Kupfer, Silber und Blei nachweisen.

Ebenso rein war Probe B, welche aus einer Frankfurter Fabrik stammte, die über die Gewinnungsweise ihres Tellurs jede Auskunft verweigerte. Wahrscheinlich hatte das Metall eine ähnliche Herkunft wie Probe A.

Probe C schließlich war in der Königlichen ungarischen Centralhütte in Selmeczbány aus den verschiedensten tellurhaltigen Erzen unter Anwendung der Schwefeldioxydfällungsmethode gewonnen worden. Dieses Tellurmaterial war sehr

---

86. Für die unentgeltliche Ueberlassung eines Teils des Materials sage ich hier meinen verbindlichsten Dank.

unrein. Besonders stark war es durch Kupfer, Blei, Zinn und Silber verunreinigt.

Die Reinigung dieser drei Tellursorten wurde durch Spektralanalyse nachgeprüft, die in liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Konen in Münster i. Westf. ausgeführt wurde. Leider steht das genaue Resultat noch nicht bei allen als Ausgangsmaterial gewählten Tellurproben fest; nur vom ungarischen Tellur ist bisher eine vorläufige spektralanalytische Bestimmung ausgeführt worden, wobei außer den oben chemisch nachgewiesenen Stoffen auch noch Antimon und Gold als Verunreinigung gefunden wurden. Eine genaue Untersuchung liegt dagegen von den drei von mir gereinigten Tellurproben vor. Sie lieferten alle drei ein vollkommen reines, von jeder fremden Linie freies Tellurspektrum, in dem sogar noch drei Linien fehlten, die bisher das Spektrum des Tellurs mit dem des Selens gemeinsam hatte. Hierüber wird jedoch Herr Professor Konen noch selbst ausführlich berichten.

II. Bestimmung des Verhältnisses von Tellur zu Tellurdioxyd.

1. Beschreibung der zur Bestimmung notwendigen Apparatur (siehe Figur 8).

Der Luftstrom, in dem die salpetersaure Lösung des Tellurs eingedampft werden sollte, wurde mittels komprimierter Luft hergestellt. Um die Stärke des Luftstromes genau beobachten zu können, wurde die Luft, bevor sie durch den eigentlichen Trockenapparat geschickt wurde, durch eine Waschflasche (1) mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Hiernach passierte sie ein elektrisch geheiztes Rohr mit Kupferoxyd (2), das den Zweck hatte, die eventuell vorhandenen organischen Verunreinigungen zu Kohlendioxyd zu oxydieren. Dies wurde in den beiden darauffolgenden Trockentürmen (3 und 4), die mit Glasperlen und 33 %iger Kalilauge gefüllt waren, absorbiert. Die

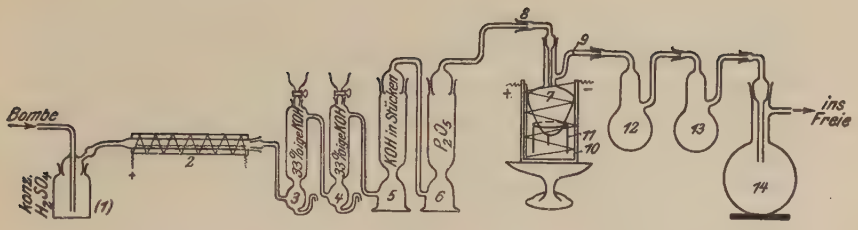

Fig. 8

so gereinigte Luft wurde dann schließlich zum Trocknen durch zwei weitere Trockentürme (5 und 6) geleitet, von denen der erste mit Kaliumhydrat in Stücken und der zweite mit Glasperlen und reinstem Phosphorpentoxyd gefüllt war, und konnte dann durch einen mit besonderer Sorgfalt hergestellten Schliff (8) in das eigentliche Reaktionsgefäß (7) eintreten. Alle Verbindungen waren auch hier, aber erst vom CuO-Rohr ab, durch Verschmelzen oder gut schließende ungefettete Schliffe hergestellt.

Das Reaktionsgefäß (7), in dem das Tellur ins Tellurdioxyd übergeführt wurde, bestand aus einem Kolben aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas von ungefähr 120 ccm Inhalt mit Zu- und Ableitungsrohr (8 und 9). Während der Reaktion stand der Kolben auf einem mit Platinfolie umkleideten Quarzdreifuß (11) in einem elektrisch heizbaren Tiegelofen (10), der durch einen Regulierwiderstand auf verschiedene Temperaturen eingestellt werden konnte. Die untere Hälfte des Kolbens war verstärkt, um ein Einfallen des Gefäßes beim Schmelzen des Tellurdioxyds zu verhindern, dessen Schmelzpunkt nur wenige Grade unterhalb des Erweichungspunktes des Jenaer Glases bei etwa 750 ° liegt. Diese Gefahr war nämlich gerade unten besonders groß, da der ganze Kolben nur auf dem Dreifuß ruhte, und so ein nicht unerheblicher Druck von außen auf die untere Hälfte der Gefäßwandung ausgeübt wurde. Zu diesem Reaktionsgefäß war noch ein gleiches vorhanden, das als Taragefäß (siehe Wägung nach der Substitutionsmethode) diente und dessen Gewichtsdifferenz gegen das erste durch kleine, rund geschmolzene Glasstückchen

ausgeglichen war. Während der Wägung wurden anfangs das Zu- und Ableitungsrohr durch Glasstöpsel und Glaskappe verschlossen. Als sich später jedoch zeigte, daß beim Wägen der offenen Gefäße, wahrscheinlich wegen des schnelleren Luftaustausches, eine größere Konstanz zu erzielen war, wurden die Gefäße ohne Verschluß gewogen. Dies konnte ja auch geschehen, da sowohl das geschmolzene Tellur wie das geschmolzene Tellurdioxyd nicht im geringsten Maße hygroskopisch sind.

Auf das Reaktionsgefäß folgten dann zwei Vorlagen (12 und 13) aus durchsichtigem Quarzglas, die eine ähnliche Form hatten wie das Reaktionsgefäß selbst. Sie dienten dazu, die abdestillierte Salpetersäure und die vom Luftstrom mitgerissenen Spuren von Tellurdioxyd aufzufangen. Den Abschluß dieser Apparatur bildete ein Stehkolben (14) mit einem eingeschliffenen Zuführungsrohr, der mit Kaliumhydrat in Stücken gefüllt war; er diente einmal als Stütze für die Vorlagen, und zweitens sollten von dem Kaliumhydrat die vom Luftstrom mitgeführten Stickoxyde, die ja beim Lösen des Tellurs in Salpetersäure in reichlichem Maße auftreten, möglichst gebunden werden. Hiernach wurde der Luftstrom durch ein Bleirohr ins Freie geführt.

Das Vakuumbad (siehe Fig. 9), in dem die in die beiden Vorlagen abdestillierte und in eine genau gewogene Platinschale

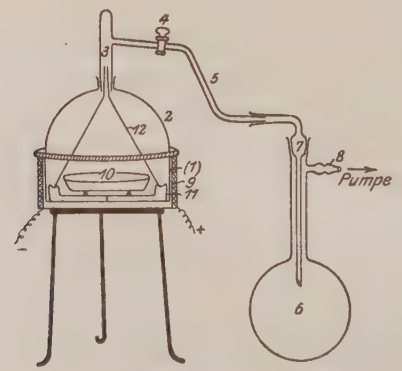

Fig. 9

übergespülte Salpetersäure abgedampft wurde, hatte folgende aus Figur 9 ersichtliche Zusammensetzung. Auf dem plangeschliffenen Rande einer starkwandigen Porzellanschale (1) mit flachem Boden war eine passende Glasglocke (2) sorgfältig aufgeschliffen; die Glocke besaß oben ein Aufsatzrohr (3) mit einem durch einen Glashahn (4) verschließbaren Ableitungsrohr (5), an das ein Kolben (6) mit einem eingeschliffenen Zuführungsrohr (7) angesetzt wurde. An dem Hals des Kolbens, der als Vorlage für die wiederum aus der Platinschale abdestillierte Salpetersäure diente, war ein Ansatzstück (8) angebracht, das mittels eines Druckschlauches mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wurde. Die Porzellanabdampfschale befand sich in einem durch ein Widerstandsband geheizten Emailletopf (9).

Die Platinschale (10) stand auf einem vierarmigen Glasgestell (11), jedoch so, daß sie nur auf vier kleinen Glaspünktchen ruhte. Das Gestell war ferner so eingerichtet, daß es gleichzeitig einen umgekehrten Glastrichter (12), der am Ende zu einer engen Spitze ausgezogen worden war, und die Platinschale vollkommen überdeckte, tragen konnte. Dieser Trichter hatte nämlich den Zweck, beim Eindampfen das Zurücktropfen der Salpetersäure in die Platinschale zu verhindern; ohne diese Vorsichtsmaßregel hätte die von der verdampften Salpetersäure aus der Glasglocke herausgelöste Kieselsäure in die Platinschale gelangen und so das Resultat der Bestimmung des Rückstandes illusorisch machen können.

2. Wägung.

Für die Wägung wurde eine Wage mit vergoldeten Balken von der Firma Fleischer und Mentz benutzt, die bei einer Belastung von 70 bis 80 g noch auf 0,02 mg genau zu wägen gestattete. Die Wage war in einem besonderen Zimmer, das durch einen regulierbaren Gasofen auf einer möglichst gleichmäßigen Temperatur gehalten wurde, aufgestellt und stand mir zur alleinigen Benutzung zur Verfügung. Mit Hilfe eines 5 mg Platin-

reiters konnte man am Lineal die Hundertstel Milligramm auf eine Einheit schätzen. Die Wägungen wurden nach der Substitutionsmethode von T. W. Richards[87] ausgeführt. Nach dieser Methode wurde auch der Gewichtssatz auf das genaueste geeicht. Bei jeder Wägung wurde ferner auch Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Zimmertemperatur beobachtet, um die Wägung auch auf das Vakuum reduzieren zu können.

Hierbei zeigte sich jedoch, daß es vollkommen genügte, einen mittleren Wert für das spezifische Gewicht der Luft anzunehmen, also bei diesen Wägungen die genaue Aufzeichnung von Luftdruck und Zimmertemperatur überflüssig war. Der Grund hierfür ist der, daß das spezifische Gewicht des Tellurs (s = 6,3) und das des Tellurdioxyds (s = 5,9), die bei der Durchrechnung für die Vakuumkorrektur in Betracht kommen, sich nicht viel von dem der Gewichtsstücke, also von dem des Messings (s = 8,4) unterscheiden. Außerdem war die Temperatur im Wägezimmer ziemlich konstant; sie schwankte während der ganzen Zeit, in der Wägungen vorgenommen wurden, nur zwischen 17 und 18,5°. Bedeutend unregelmäßiger war schon der Luftdruck, der aber infolge des oben angeführten Grundes die Vakuumkorrektion auch nicht wesentlich beeinflussen konnte. Ein Beispiel möge im folgenden zeigen, welchen geringen Einfluß die Zimmertemperatur und der Luftdruck auf die Korrektion hatten. Aus den Aufzeichnungen sind hierzu zwei Daten gewählt worden, die am meisten gegeneinander differieren.

I. Spez. Gew. d. Luft bei 18,5° und 740 mm: 0,001179
II. Spez. Gew. d. Luft bei 17,0° und 763 mm: 0,001221.

Wird Tellur zur Wägung gebracht, so beträgt der Vakuumfaktor

bei I: 1,0000468,
bei II: 1,0000485,

d. h. 10 g Te in Luft gewogen geben im Vakuum gewogen

bei I: 10,000468 g Te,
bei II: 10,000485 g Te,

87. Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 445 (1893); 10, 19 (1895).

mithin eine Differenz von 0,017 mg; für eine Atomgewichtsbestimmung kamen aber nur etwa 6 g zur Anwendung, so daß in diesem Falle die Differenz nur 0,01 mg betrug, eine Größe, die durch die Wahl des Mittelwertes des spez. Gewichts der Luft auf die Hälfte reduziert wird und dann nicht mehr wägbar ist.

Für TeO_2 ist die Differenz etwas größer, aber auch noch zu vernachlässigen; hier beträgt der Vakuumfaktor

bei I: 1,0000595,
bei II: 1,0000616;

d. h. 10 g TeO_2 in Luft gewogen geben im Vakuum

bei I: 10,000595 g,
bei II: 10,000616 g.

Die Differenz beträgt also 0,021 mg; für 7,5 g (soviel TeO_2 kam in der Regel zur Wägung) dagegen nur noch 0,016 mg; nimmt man jetzt noch für das spezifische Gewicht der Luft den Mittelwert, so beträgt die Differenz nur noch 0,008 mg; diese Größe hatte natürlich auf die Bestimmung keinen merklichen Einfluß. Somit zeigt dieses Beispiel, das den ungünstigsten Fall darstellt, zur Genüge, daß man für das spezifische Gewicht der Luft ruhig den Mittelwert wählen kann, ohne die Genauigkeit der Bestimmung darunter leiden zu lassen.

Um den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in der Wage selbst möglichst zu verringern, befanden sich im Wägegehäuse stets zwei Gläschen mit festem Kaliumhydrat, das von Zeit zu Zeit erneuert wurde. Sonst war der Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Wägezimmer stets so gering, daß er die Wägungen nicht störte. Dagegen traten zuerst durch elektrische Ladungen der Glasgefäße Schwierigkeiten beim Wägen auf, die aber durch Benutzung radioaktiver Präparate, für deren freundliche Ueberlassung ich Herrn Professor Dr. O. Hahn ganz besonderen Dank schulde, schnell beseitigt wurden. Jede Wägung wurde erst nach mindestens dreistündigem Stehen der Gefäße im Wägezimmer ausgeführt.

3. Ausführung der Bestimmung.

Das reinste Tellur wurde in einem Achatmörser zu ungefähr 2 bis 3 g schweren Stückchen zerkleinert und mittels einer Platinpinzette in das genau gewogene Reaktionsgefäß gebracht, und dann das gesamte Gefäß mit dem Tellur gewogen. Aus der Differenz beider Wägungen ergab sich dann die für die Bestimmung angewandte Menge Tellur, die im Durchschnitt 6 bis 7 g betrug. Darauf wurde dieses Tellur mit etwa 100 ccm reinster verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 übergossen und der Kolben in den auf ca. 70° erwärmten Tiegelofen gestellt. Am Ableitungsrohr wurden dann die beiden Quarzvorlagen angesetzt, das Zuführungsrohr wurde mit dem Trockenapparat verbunden. Darauf wurde ein kaum merkbarer Luftstrom durch die gesamte Apparatur geleitet. Allmählich erwärmte sich jetzt die Salpetersäure auf 70°, worauf sich das Tellur unter starker Entwicklung von Stickoxyden löste, die sich zum Teil in den Vorlagen kondensierten und zum Teil von dem Kaliumhydrat in dem darauffolgenden Stehkolben festgehalten wurden. Nachdem das Tellur sich vollständig gelöst hatte, d. h. eine vollkommen klare Flüssigkeit zurückgeblieben war, wurde die Temperatur des Ofens bis nahe an die Siedetemperatur der Lösung gesteigert und letztere in einem mäßigen Luftstrom eingedampft. Nach zwölf bis fünfzehn Stunden war regelmäßig die Salpetersäure in die beiden Vorlagen abdestilliert und im Kolben das basische Tellurnitrat zurückgeblieben. Dieses wurde jetzt bei einer Temperatur von 500—600° und bei einem vermindertem Luftstrom in Tellurdioxyd übergeführt, wobei die sich entwickelnden Stickoxyde vom Luftstrom mit fortgeführt wurden. Hatte die Entwicklung der Stickoxyde aufgehört, so wurde die Temperatur des Ofens auf 750° erhöht, bis das Tellurdioxyd gerade vollständig geschmolzen war. Während dieses letzten Prozesses wurde der Luftstrom ganz abgestellt, da das Tellurdioxyd im geschmolzenen Zustande doch einen bestimmten Dampfdruck besitzt und der Tellurdioxyddampf durch die

durchströmende Luft in merklicher Menge mit fortgerissen worden wäre. Erst nachdem der Ofen ausgeschaltet worden und das geschmolzene Tellurdioxyd erstarrt war, wurde wieder Luft durchgeleitet, um etwa noch vorhandene Stickoxyde in die Vorlage zu treiben. Das so erhaltene Tellurdioxyd war nach dem Erkalten schneeweiß und, wie die Diphenylaminprobe nach der Wägung ergab, völlig frei von Stickoxyden. Staudemaier[88] gibt an, daß schon die reine weiße Farbe ein hinreichendes Zeichen für die Reinheit der Substanz sei. Nach der Operation wurde der Kolben in einen Exsikkator gestellt und nach drei- bis vierstündigem Stehen im Wägezimmer gewogen.

Die in die Vorlagen abdestillierte Salpetersäure wurde sorgfältig in eine genau gewogene Platinschale übergespült und im Vakuumbad, das auf ca. 105° erhitzt wurde, eingedampft. Bei den meisten Bestimmungen hinterblieb in der Platinschale ein kaum sichtbarer, aber doch noch wägbarer Rückstand, der wohl zum größten Teil aus basischem Tellurnitrat bestand und deshalb noch durch ein einstündiges Erhitzen auf 360° in Tellurdioxyd übergeführt wurde. Hiernach wurde durch eine zweite Wägung der Platinschale die Größe des Rückstandes festgestellt, der nun sicher aus Tellurdioxyd bestehen mußte; denn das nur noch in Frage kommende basische Nitrat wird bereits bei 170 bis 350° in Tellurdioxyd umgewandelt[89] (Köthner); auch gab die Diphenylaminprobe keine Blaufärbung. Höchstens hätte der Rückstand noch aus Kieselsäure aus den Quarzvorlagen bestehen können; dies war aber auch nicht der Fall, da, wie durch einen Versuch festgestellt wurde, Quarz in Salpetersäure absolut nicht löslich ist. Der meist nur einige Bruchteile eines Milligramms große Rückstand wurde zu der oben gefundenen Menge

88. Zeitschr. f. anorg. Chemie 10, 206 (1895).
89. Liebigs Ann. 319, 49 (1901).

Dioxyd addiert, so daß alle Daten für das Verhältnis des Tellurs zum Tellurdioxyd vollkommen gefunden waren.

4. Ergebnis der Bestimmung.

Im folgenden sind die für das Verhältnis Te : TeO_2 gefundenen Werte mitgeteilt:

Absolutes Gewicht der angewandten Menge Te.	Absolutes Gewicht der gefundenen Menge TeO_2	$\frac{Te}{TeO_2}$
I. Probe A (absolut rein).		
1) 4,46603 g	5,58683 g	0,799385
2) 6,19861 g	7,75415 g	0,799393
3) 6,61465 g	8,27460 g	0,799392
4) 5,76199 g	7,20817 g	0,799368
5) 6,03396 g	7,54818 g	0,799393
	I. Mittelwert:	0,799386
II. Probe B (absolut rein).		
6) 6,91214 g	8,64677 g	0,799389
7) 6,66175 g	8,33351 g	0,799393
8) 5,87323 g	7,34707 g	0,799398
9) 6,18154 g	7,73286 g	0,799386
10) 6,04458 g	7,56145 g	0,799393
	II. Mittelwert:	0,799386
III. Probe C (absolut rein).		
11) 6,90661 g	8,63959 g	0,799414
12) 4,91463 g	6,14810 g	0,799374
13) 5,41885 g	6,77876 g	0,799387
	III. Mittelwert:	0,799392
	IV. Gesamtmittelwert:	0,799390

Die Atomgewichtszahlen für das Tellur sind, wenn man für

$$O = 16{,}000$$

annimmt, bei

I. Te = 127,510
II. Te = 127,515
III. Te = 127,515
IV. Te = 127,513 (Mittelwert).

Nach Berechnung des mittleren Fehlers[90] ergibt sich für das Atomgewicht des Tellurs der Wert

$$\boxed{Te = 127{,}513 \pm 0{,}003}$$

D. Kritik.

In der vorliegenden Arbeit ist das Verhältnis von Tellur zu Tellurdioxyd nach einer schon früher mehrmals angewandten Methode bestimmt worden. Hierbei sind die von älteren Forschern gemachten Fehler sorgfältig vermieden worden, so daß im Endresultat, soweit ich es beurteilen kann, keine Fehler mehr vorhanden sind. Denn bei den beiden in Betracht kommenden Wägungen sind absolut reine Verbindungen des Tellurs von durchaus konstanter Zusammensetzung gewogen worden. Ein konstanter Fehler konnte also dann nur noch durch irgendwelche Verluste bei der Ueberführung des Tellurs in Tellurdioxyd entstanden sein. Dies ist aber auch nicht der Fall gewesen. Denn bei der Auflösung des Tellurs konnte infolge des langhalsigen Kolbens kein Material verloren gehen[91]; Spritzflecken zeigten sich auch höchstens nur am untersten Teil des langen Kolbenhalses. Die Verflüchtigungen, die beim Eindampfen der salpetersauren Lösung des Tellurs und beim Schmelzen des Tellurdioxyds auftreten konnten, wurden in den

90. Siehe F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 11. Aufl., S. 1 ff.

91. Vgl. Richards und Forbes, die das Silber quantitativ ohne Verluste in HNO_3 lösen (T. W. Richards, Exper. Untersuchungen über Atomgewichte, Deutsch von Koppel, Leipzig 1909, Seite 832).

beiden Vorlagen aufgefangen und für sich bestimmt, so daß die Ueberführung des Tellurs in Tellurdioxyd auch durchaus ohne Verluste vor sich ging.

Bei der Berechnung des Atomgewichts bedeutet es einen wesentlichen Vorteil, daß das Tellur in dem Verhältnis Te : TeO_2 direkt auf Sauerstoff O = 16,000 bezogen ist (vgl. Seite 20).

Weniger günstig ist dagegen das Zahlenverhältnis von Te : TeO_2; denn ein Wägefehler von $^1/_{10}$ mg, der trotz aller Genauigkeit der Wägungen bei einer unglücklichen Kombination auftreten kann, würde das Atomgewicht bereits in der zweiten Dezimale (hinter dem Komma) um eine Einheit verändern.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß auch bei dieser Arbeit keinerlei Anzeichen für die Komplexität des Tellurs entdeckt worden sind.

E. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der gesamten Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Es wurde:

1. gezeigt, daß man durch Kombination von Füllungsmethoden mit Destillationsmethoden (Tellur, Telluretrachlorid) absolut (d. h. im spektroskopischen Sinne) reines Tellur darstellen kann;
2. gezeigt, daß die oft angezweifelte Methode der Ueberführung von Tellur in Tellurdioxyd nach vorheriger Oxydation mit verdünnter Salpetersäure doch gangbar ist und exakte Resultate liefert;
3. das Verhältnis von Te : TeO_2 von neuem bestimmt und daraus das Atomgewicht des Tellurs zu 127,513 + 0,003 (O = 16,000) berechnet.

Vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom 15. Februar 1913 bis zum 24. März 1914 mit besonderer Unterstützung der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt, die eine größere Summe zur Bestreitung der Kosten für Apparate und Ausgangsmaterial bewilligte; es sei mir gestattet, hierfür meinen ergebensten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, Seiner Exzellenz Herrn Wirklichen Geheimen Rat Professor Dr. Emil Fischer für das mir stets bewiesene Wohlwollen ehrerbietigst zu danken.

Für die spektralanalytische Untersuchung der von mir dargestellten Tellurpräparate bin ich Herrn Professor Dr. Konen in Münster i. Westf. zu größtem Dank verpflichtet; auch möchte ich es nicht versäumen, Herrn Professor Dr. O. Hahn für die freundliche Ueberlassung von radioaktiven Präparaten, die ich für die Wägungen brauchte, herzlichst zu danken.

Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Privatdozenten Dr. A. Stähler, der mir die Anregung zu vorliegender Arbeit gab und mich im Verlauf derselben in freundlicher Weise unterstützte.

Lebenslauf.

Ich, Bruno Emil Tesch, evangelischer Konfession, wurde am 14. August 1890 als Sohn des Schuhmachermeisters Julius Tesch in Berlin geboren. Ich besuchte die Kaiser-Friedrich-Schule zu Charlottenburg, die ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf bezog ich die Universität Göttingen und widmete mich hier wie im folgenden Semester an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin hauptsächlich dem Studium der Mathematik und Physik. Von meinem dritten Semester ab studierte ich an der Berliner Universität insbesondere Chemie und bestand im November 1912 das anorganische und im Januar 1913 das organische Verbandsexamen.

Während meines Göttinger Semesters besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren Berthold, Kötz, Landau, Riecke, Runge und Weißenfels. In Berlin hörte ich die Herren Professoren und Dozenten Blasius, O. Diels, E. Fischer, Frobenius, Gabriel, Hettner †, Knoblauch, Knopp, Lehmann-Filhés †, Liebisch, Planck, Riehl, Rosenheim, Rubens, Schur, H. A. Schwarz und Wehnelt.

Ihnen allen gilt mein aufrichtigster Dank.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 3. und 4. August 1914.